

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-324580

(43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-038703

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 15.02.2002

(72)Inventor : KOTADO MINORU

SATO HIDEJI

FUJII TAKASHI

SUZUKI HITOSHI

(30)Priority

Priority number : 2001048065

Priority date : 23.02.2001

Priority country : JP

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery of large capacity, excellent in shelf life and cycle characteristics.

SOLUTION: The nonaqueous electrolyte secondary battery comprises at least a negative electrode and a positive electrode comprising carbonaceous material capable of occluding/releasing lithium, and an electrolyte in which lithium salt is dissolved in a nonaqueous solvent. Related to the negative electrode, a nucle material is a carbon material in which d002 value at X-ray diffraction is 0.335-0.338 nm. A carbonaceous material whose d002 value is larger than the nucle material sticks to a part of or the entire surface of the nucle material. A weight ratio between the nucle material and the carbonaceous material whose d002 value is larger than that is 99/1 to 80/20. The nonaqueous solvent contains at least one kind of vinylene carbonate compound and vinyl ethylene carbonate compound, respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-324580  
(P2002-324580A)

(43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/58

識別記号

F I  
H 0 1 M 10/40  
4/02  
4/58

テマコード (参考)

A 5 H 0 2 9  
D 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-38703 (P2002-38703)

(22) 出願日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(31) 優先権主張番号 特願2001-48065 (P2001-48065)

(32) 優先日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 古田土 稔

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 佐藤 秀治

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57) 【要約】

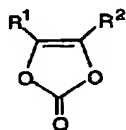
【課題】 高容量で保存特性、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料からなる負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、負極がX線回折におけるd<sub>002</sub>値が0.335~0.338 nmである炭素質材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりもd<sub>002</sub>値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりもd<sub>002</sub>値が大きい炭素質物が重量比で99/1~80/20の割合であり、更に前記非水溶媒中にビニレンカーボネート化合物類とビニルエチレンカーボネート化合物類とを少なくとも一種ずつ含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料からなる負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、負極が X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.335~0.338 nm である炭素質材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりも X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりも X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が大きい炭素質物が重量比で 99/1~80/20 の割合であり、更に前記非水溶媒中に下記一般式 (I) で表されるビニレンカーボネート化合物と下記一般式 (II) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

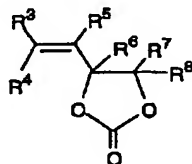
## 【化 1】



(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。)

## 【化 2】



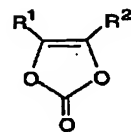
(II)

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基又は炭素数 2~7 のアルケニル基を表す。)

【請求項 2】 X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が 0.335~0.338 nm である炭素質材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりも X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりも X 線回折における格子面 (002 面) の d 値が大きい炭素質物が重量比で 99/1~80/20 の割合である炭素質材料を含むリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と、正極とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が非水溶媒とリチウム塩とから少なくとも構成され、前記非水溶媒中に下記一般式 (I) で表されるビニレンカーボネート化合物と下記一般式 (II) で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有すること

を特徴とする非水系電解液。

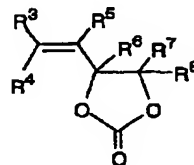
## 【化 3】



(I)

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表す。)

## 【化 4】



(II)

(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> 及び R<sup>5</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup> 及び R<sup>8</sup> は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基または炭素数 2~7 のアルケニル基を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液二次電池に関する。本発明によれば、特定の負極と特定の構造の化合物が添加された非水系電解液を使用することにより、高容量で保存特性、サイクル特性に優れた非水系電解液二次電池の提供が可能となる。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が進められている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。金属リチウムを負極とする二次電池は高容量化を達成できる電池として古くから盛んに研究が行われている。しかし、金属リチウムは充放電の繰り返しによりデンドライト状に成長し、最終的には正極に達して電池内部において短絡が生じてしまうという問題がある。この問題は金属リチウム二次電池を実用化する際の最大の技術的な課題となっている。

【0003】これに対しては負極に、例えばコークス、人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池が提案されている。このような非水系電解液二次電池では、リチウムが金属状態で存在しないためデンドライトの形成が抑制され、電池寿命と安全性を向上することができる。特に人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応えるものとして注目されている。

【0004】上記炭素質材料を使用するリチウム二次電

池においては、非水系電解液の高誘電率溶媒として通常、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート等の環状カーボネートが広く用いられている。コークスなどの非黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒が好適に用いることができる。一方、黒鉛系炭素質材料を単独で、或いは、リチウムを吸蔵・放出可能な他の負極材と混合して負極とした非水系電解液二次電池では、プロピレンカーボネートを含む溶媒を用いると、充電時に電極表面でプロピレンカーボネートの分解反応が激しく進行して、黒鉛系炭素質負極への円滑なリチウムの吸蔵・放出が不可能になる。

【0005】一方、エチレンカーボネートはこのような分解が少ないことから、黒鉛系炭素質負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液としては、エチレンカーボネートが高誘電率溶媒として多用されている。しかしながら、エチレンカーボネートを主溶媒としても、充放電過程において電極表面で電解液が分解するために充放電効率の低下、サイクル特性の低下、ガス発生による電池内圧の上昇等の問題があった。

【0006】そこで黒鉛系炭素質材料と、電解液に対して分解活性の低い黒鉛よりも結晶性の低い炭素質材料を組み合わせて用いることが提案されている。例えば黒鉛系炭素質を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化した非晶質被覆黒鉛系炭素質を製造し、使用するものである。この炭素質は、電解液の分解抑制に効果が見られるが、更なる改良が望まれている。

【0007】電解液については、非水系電解液二次電池の特性向上のために種々の添加剤が提案されている。黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の分解を抑制するために、ビニレンカーボネート及びその誘導体を含有する電解液（特開平8-45545号公報）や側鎖に非共役不飽和結合を有するエチレンカーボネート誘導体を含む電解液（特開2000-40526号公報）が提案されている。これらの化合物を含む電解液は、前記化合物が、負極表面で還元分解されて皮膜を形成し、この皮膜により電解液の過度の分解が抑制される。しかしこれらの化合物は、80℃以上の高温環境下での保存特性については、必ずしも満足できるものではない。また、ビニレンカーボネート化合物は充電状態の正極材とも反応しやすく、添加量が多くなると保存特性が低下する傾向にある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記問題点を鑑みてなされたものであり、炭素質材料を含む負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、充放電効率が高く、高温下でも保存特性、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系電解液二次電池を提供するものである。

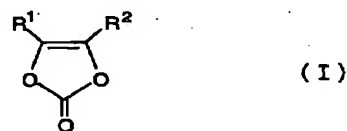
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の炭素材料からなる負極と特定の電解液とを用いることで、電解液の分解を最小限に抑えて充放電効率を向上させ、保存特性、サイクル特性を向上させることができることを見だし、この発明を完成させるに至った。

【0010】本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料からなる負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、負極がX線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.338nmである炭素材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質物が重量比で99/1～80/20の割合であり、更に前記非水溶媒中に下記一般式（I）で表されるビニレンカーボネート化合物と下記一般式（II）で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有することを特徴とするものである。

【0011】

【化5】

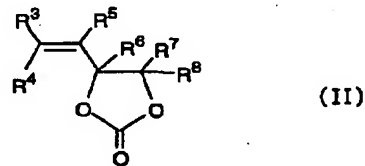


30

【0012】（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）

【0013】

【化6】



40

【0014】（式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基を表す。）

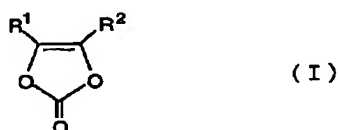
また本発明は、X線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.338nmである炭素材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりもX

50

線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物が重量比で99/1~80/20の割合である炭素質材料を含むリチウムを吸蔵・放出することが可能な負極と、正極とを少なくとも備えた非水系電解液二次電池用の非水系電解液であって、該非水系電解液が非水溶媒とリチウム塩とから少なくとも構成され、前記非水溶媒中に下記一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物と下記一般式(II)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有することを特徴とするものである。

【0015】

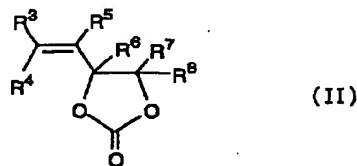
【化7】



【0016】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。)

【0017】

【化8】



【0018】(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基または炭素数2~7のアルケニル基を表す。)

本発明において提供可能となる二次電池においては、初期の充電時から、前記負極表面の電解液分解活性の高い部位に、ビニレンカーボネート化合物由来の還元反応生成物とビニルエチレンカーボネート化合物由来の還元反応生成物の複合被膜が効率よく生成し、理由は明確でないがビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物の還元反応生成物が異なるためにその複合被膜が高温環境下でも安定であり、過度の電解液の分解を抑制し、充放電効率や保存特性、サイクル特性を向上させると思われる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、このような知見に基づいて完成されたものであり、リチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料からなる負極と、正極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる電解液とから少なくとも構成される非水系電解液二次電池において、負極がX線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.338nmである炭素質材料を核材とし、その核材

の表面の一部又は全部に前記核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物が重量比で99/1~80/20の割合であり、更に前記非水溶媒中に一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物と一般式(II)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有することを特徴とするものである。

10 【0020】核材として用いる炭素質材料としては、黒鉛系の炭素質材料が好ましく、例えば好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛、天然黒鉛、これを高純度化した精製天然黒鉛或いはキッシュ黒鉛が主として使用される。これらの炭素質材料は学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)は0.335~0.338nmであり、0.335~0.337nmであるのが好ましい。灰分は1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は30nm以上であるのが好ましく、50nm以上であるのがより好ましく、100nm以上であるのが特に好ましい。

【0021】また、レーザー回折・散乱法による炭素質材料粉体のメジアン径は、1~100μmであるのが好ましく、3~50μmであるのがより好ましく、5~40μmであるのが更に好ましく、7~30μmであるのが特に好ましい。BET法比表面積は、0.3~25.0m<sup>2</sup>/gであるのが好ましく、0.5~20.0m<sup>2</sup>/gであるのがより好ましく、0.7~15.0m<sup>2</sup>/gであるのが更に好ましく、0.8~10.0m<sup>2</sup>/gであるのが特に好ましい。また、前記径に調整された粉体をアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析した場合、1570~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>A</sub>(ピーク強度I<sub>A</sub>)及び1300~1400cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>B</sub>(ピーク強度I<sub>B</sub>)の強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>は0.01~0.5が好ましく、1570~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅は26cm<sup>-1</sup>以下、特に25cm<sup>-1</sup>以下であるのが好ましい。

40 【0022】核材として用いる炭素質材料よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい、該核材の表面に付着している炭素質物については、核材として用いる炭素質材料より結晶性が低ければ特に限定されないが、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.338nmを越えるものが好ましい。通常d値は、0.36nm程度までのものが使用される。

【0023】核材と前記核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物の割合(核材/表面炭素質物)については、重量比で99/1~80

／20、好ましくは99／1～85／15、とするのがエネルギー密度の向上とサイクル特性の点から好ましい。核材と前記核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質物の形態については特に限定されないが、核材粒子の表面の一部又は全部に、前記核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質物が付着又は被覆した形態である「多相構造黒鉛系炭素質物」が好ましい。

【0024】上記多相構造黒鉛系炭素質物は、黒鉛系炭素材料を有機物等と混合・焼成し、あるいはCVD法などを用いて表面に非晶質炭素を形成させることができる。有機物としては、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直留系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油が挙げられる。また、これら重質油を200℃～400℃で蒸留して得られた固体状残渣物を1μm～100μmに粉碎したものを用いることができる。さらに塩化ビニル樹脂や、フェノール樹脂やイミド樹脂も用いられる。

【0025】黒鉛系炭素材料と有機物との混合は、回転羽根を用いたかき混ぜ式混合機、ニーダー、かい形ねりまぜ機、ロール形ねりまぜ機などのねりまぜ式混合装置が使用でき、また、容器自身の回転により混合するV形混合機、円筒形混合機、二重円錐形混合機、さらには、混合羽根を用いたリボン形混合機や、回転パドルを用いたパドルドライヤなども使用できる。

【0026】こうして得られた黒鉛系炭素材料と有機物との混合物を不活性ガス雰囲気中で焼成して表面に非晶質炭素を形成させた炭素質材料である多相構造黒鉛系炭素質物を得ることができる。不活性ガスとしては、窒素、アルゴンなどを用いることができる。また、焼成温度としては400～2000℃の範囲が好ましく、700～1500℃の範囲がなお好ましい。

【0027】焼成後の多相構造黒鉛系炭素質物は適当な手段により粉碎、解砕、分級等の処理を行って粉体としても良く、その場合、レーザー回折・散乱法による粉体のメジアン径は、1～100μmであるのが好ましく、3～50μmであるのがより好ましく、5～40μmであるのが更に好ましく、7～30μmであるのが特に好ましい。BET法比表面積は、0.3～25.0m<sup>2</sup>/gであるのが好ましく、0.5～20.0m<sup>2</sup>/gであるのがより好ましく、0.7～15.0m<sup>2</sup>/gであるのが更に好ましく、0.8～10.0m<sup>2</sup>/gであるのが特に好ましい。また、前記径に調整された粉体をアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析した場合、1570～1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>A</sub>（ピーク強度I<sub>A</sub>）及び1300～1400cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>B</sub>（ピーク強度I<sub>B</sub>）の強度比R=I<sub>B</sub>/I<sub>A</sub>は0.1～1.2が好ましく、1570～1620

cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅は25～45cm<sup>-1</sup>であるのが好ましい。

【0028】前記の核となる黒鉛系炭素材料又は上記で得た多相構造黒鉛系炭素質物にその他のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材を更に混合して用いることもできる。その他のリチウムを吸蔵・放出可能な負極材としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、硫化錫等の金属硫化物材料、リチウム金属、リチウムとアルミニウム、珪素、錫、アンチモン等の種々の金属とのリチウム合金及び、珪化マグネシウム、珪化銅等の金属珪化物を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。

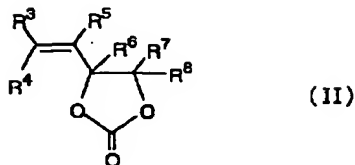
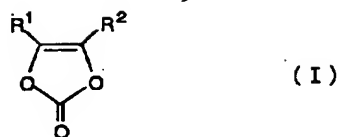
【0029】これらの負極材料を用いて負極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができるし、また、該負極材料をそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。

【0030】電極の製造に用いられる結着剤については、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、特に限定されない。その具体例としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

【0031】導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック、カーボンファイバー等のような炭素材料が挙げられる。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。本発明に使用される非水溶媒は、下記一般式（I）で表されるビニレンカーボネート化合物と下記一般式（II）で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを含有する。

【0032】

【化9】



【0033】一般式(I)において、R¹、R²は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。R¹、R²が炭素数1～4のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。

【0034】そして、このような一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物の具体例としては、ビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート等を挙げることができる。中でもビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネートが好ましく、ビニレンカーボネートが特に好ましい。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0035】一般式(II)において、R³、R⁴及びR⁵は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、R⁶、R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～7のアルケニル基を表す。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸が炭素数1～4のアルキル基である場合、その具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられる。これらの中、メチル基、エチル基が好ましい。

【0036】また、R⁶、R⁷及びR⁸が炭素数2～7のアルケニル基である場合、その具体例としては、ビニル基、1-メチルビニル基、2-メチルビニル基、プロペニル基、1-メチルプロペニル基、2-メチルプロペニル基、3-メチルプロペニル基、ブテニル基等が挙げられる。そしてこのような一般式(II)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の具体例としては、4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,4-ジビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネート等を挙げること

ができる。

【0037】中でも4-ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4,5-ジビニルエチレンカーボネートが好ましく、4-ビニルエチレンカーボネートが特に好ましい。これらは2種以上混合して用いてもよい。本発明において、非水溶媒中の一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物の含有量は0.05～5重量%が好ましく、0.1～4重量%が特に好ましい。一般式(II)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物の含有量は0.05～5重量%が好ましく、0.1～4重量%が特に好ましい。本発明においては、上記一般式(I)と一般式(II)で表される化合物は、その合計量が通常0.1～6重量%、好ましくは0.2～5重量%である。

【0038】本発明に使用される非水溶媒では、特に限定されず、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のジアルキル(炭素数1～4のものが好ましい)カーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の鎖状エステル、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル等の含燐有機溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は二種類以上混合して用いても良い。

【0039】ここで非水溶媒が、アルキレン基の炭素数が2～4のアルキレンカーボネートからなる群から選ばれた環状カーボネートと、アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた鎖状カーボネートとをそれぞれ20容量%以上含有し、且つこれらのカーボネートが全体の70容量%以上を占める混合溶媒であるものが電解液の電気伝導率が高く、サイクル特性と大電流放電特性が高く好ましい。

【0040】アルキレン基の炭素数が2～4のアルキレンカーボネートの具体例としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等を挙げることができ、これらの中、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。アルキル基の炭素数が1～4であるジアルキルカーボネートの具体例としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。なお混合非水溶媒中には、カーボネート以外の溶媒を含有

してもよい。

【0041】他の好ましい電解液の非水溶媒の態様として、比誘電率 2.5 以上の 1 種又は 2 種以上の溶媒を 60 容量%以上、特に 85 容量%以上の割合で含有するものが、溶媒自身の沸点が比較的高く、高温の使用においても揮発や液漏れの問題が少なく好ましい。また、比誘電率 2.5 以上の非水溶媒としてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトンが挙げられ、特にエチレンカーボネートを含有するものが好ましく、その中でもエチレンカーボネートを 5 容量%以上かつ  $\gamma$ -ブチロラクトンを 5.5 容量%以上占める混合溶媒や、エチレンカーボネートを 30 容量%以上かつプロピレンカーボネートを 30 容量%以上占める溶媒が、高温保存時のガス発生が少なく、サイクル特性と大電流放電特性等のバランスが良く更に好ましい。

【0042】本来、プロピレンカーボネートや  $\gamma$ -ブチロラクトン等は黒鉛系炭素負極を用いた場合に黒鉛表面で分解しやすいものであるが、ビニレンカーボネート化合物とビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有させることにより、黒鉛系炭素表面に安定な被膜が形成されることにより、分解を最小限に抑制することができる。

【0043】非水溶媒には、更に、エチレンサルファイト等のサルファイト、プロパンスルホン等のスルホン酸エステル、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等のカルボン酸無水物、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルスクシンイミド等の含窒素化合物からなる群から選ばれる化合物を、非水溶媒に 0.01~3 重量%となるように添加すると、サイクル特性が向上する点で好ましい。

【0044】更に、非水系電解液には、セパレータや電極材との塗れ性を良くするために、界面活性剤を非水溶媒に 0.01~2 重量%となるように添加してもよい。本発明で使用される電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については、溶質として使用し得るものであれば特に限定はされないが、その具体例としては例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  から選ばれる無機リチウム塩又は  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$  が好ましい。なおこれらの溶質は 2 種類以上混合して用いても良い。

【0045】電解液中の溶質のリチウム塩モル濃度は、0.5~3 モル/リットルであることが望ましい。0.5 モル/リットル未満もしくは 3 モル/リットルを超え

(7)

る場合は、電解液の電気伝導率が低下し、電池の性能が低下するため好ましくない。本発明の電池を構成する正極の材料としては、特に制限されず、公知の材料が使用できるが、好ましくはリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。

【0046】正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、正極材料に必要な応じて公知の結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0047】本発明の電池に好ましく使用されるセパレータの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。負極、正極及び非水系電解液を少なくともも有する本発明の電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

【0048】また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0049】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

(実施例 1) X 線回折における格子面 (002 面) の  $d$  値が 0.336 nm、晶子サイズ ( $L_c$ ) が、100 nm 以上 (652 nm)、灰分が 0.07 重量%、レーザー一回折・散乱法によるメジアン径が  $12 \mu\text{m}$ 、BET 法比表面積が  $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において  $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲のピーク  $P_A$  (ピーク強度  $I_A$ ) 及び  $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$  の範囲のピーク  $P_B$  (ピーク強度  $I_B$ ) の強度比  $R = I_B / I_A$  が 0.12、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲のピークの半値幅が  $19.9 \text{ cm}^{-1}$  である天然黒鉛粉末 2 kg を石油系ピッチ 1 kg と混合し、得られたスラリー状の混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて  $1100^\circ\text{C}$  まで 2 時間で昇温、同温度で 2 時間保持した。これを粉碎し、振動式篩いによ



り粒径を18~22 $\mu$ mに整え、最終的に7%の非晶質炭素で天然黒鉛表面を被覆した「多相構造黒鉛系炭素質物」を得た。非晶質炭素部位のX線回折における格子面(002面)のd値は0.345nmであった。

【0050】本「多相構造黒鉛系炭素質物」を負極活物質として、「多相構造黒鉛系炭素質物」94重量部にポリフッ化ビニリデン6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0051】正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>85重量部にカーボンブラック6重量部、ポリフッ化ビニリデン(呉羽化学社製、商品名:KF-1000)9重量部を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0052】電解液については、乾燥アルゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行ったLiPF<sub>6</sub>を溶質として用い、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物(3:7容量比)にビニレンカーボネート1重量%とビニルエチレンカーボネート1重量%の割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。

【0053】これらの正極、負極、電解液を用いて、正極集電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかしめて密封し、コイン型電池を作製した。

(比較例1)エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物(3:7容量比)にビニレンカーボネートを2重量%割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0054】(比較例2)エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物(3:7容量比)にビニルエチレンカーボネートを2重量%割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0055】(実施例2)エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(1:9容量比)にビニレンカーボネートを1重量%とビニルエチレンカーボネート1重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を2モル/リットルの割合で溶解して調製した。

(比較例3)エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(1:9容量比)にビニレンカーボネートを2重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を2モル/リ

ットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0056】(比較例4)エチレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(1:9容量比)にビニルエチレンカーボネートを2重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を2モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0057】(実施例3)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合物(5:5容量比)にビニレンカーボネート1重量%とビニルエチレンカーボネート1重量%の割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0058】(比較例5)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合物(5:5容量比)にビニレンカーボネートを2重量%割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0059】(比較例6)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合物(5:5容量比)にビニルエチレンカーボネートを2重量%割合で添加し、更にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0060】(実施例4)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(2:1:7容量比)にビニレンカーボネート1重量%とビニルエチレンカーボネート1重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0061】(比較例7)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(2:1:7容量比)にビニレンカーボネート2重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0062】(比較例8)エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートと $\gamma$ -ブチロラクトンの混合物(2:1:7容量比)にビニルエチレンカーボネート2重量%の割合で添加し、更にLiBF<sub>4</sub>を1.5モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。

【0063】(電池性能試験)これらの実施例1~4及び比較例1~8の電池を25℃において、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を5サイクル行って安定させた後、充電状態で85℃で3日間保存した。保存後の電池を25℃において

0.5mAの定電流で放電終止電圧3Vまで放電させた後に、0.5mAの定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を行って保存特性を検討した。保存前の放電容量を100とした場合の保存後の放電容量を表1に示す。

【0064】

【表1】

表1

	保存前の容量を100とした場合の保存後の容量 (%)
実施例1	91
比較例1	89
比較例2	88
実施例2	91
比較例3	88
比較例4	83
実施例3	89
比較例5	85
比較例6	80
実施例4	89
比較例7	87
比較例8	83

【0065】表1から明らかなように、本実施例の電池は、保存前の放電容量に対する保存後の放電容量が向上しており、高温での保存特性の向上に効果がある。

【0066】

【発明の効果】炭素質材料を含む負極を備えた非水系電解液二次電池において、負極がX線回折における格子面(002面)のd値が0.335~0.338nmである炭素材料を核材とし、その核材の表面の一部又は全部に前記核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物が付着しており、かつ核材と前記核材よりもX線回折における格子面(002面)のd値が大きい炭素質物が重量比で99/1~80/20の割合であり、更に前記非水溶媒中に一般式(I)で表されるビニレンカーボネート化合物と一般式(II)で表されるビニルエチレンカーボネート化合物とを少なくとも一種ずつ含有することにより、電解液の分解を最小限に抑え、高い容量が得られると共に、高温下においても、保存特性、サイクル特性の優れた電池を作製することができ、非水系電解液二次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤井 隆  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内  
(72)発明者 鈴木 仁  
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号  
三菱化学株式会社筑波研究所内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AK03 AL06  
AL07 AM03 AM05 AM07 BJ03  
DJ16 DJ17 DJ18 HJ01 HJ13  
5H050 AA07 AA08 AA09 BA17 CA08  
CB07 CB08 FA17 FA18 FA19  
FA20 HA01 HA13